Ueber einige

Derivate des Chinolins und Pyridins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Carl Riemerschmid
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1883.

Ueber einige

Derivate des Chinolins und Pyridins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Carl Riemerschmid

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1883.

An dieser Stelle fühle ich mich gedrungen, Herrn Privatdocent Dr. Otto Fischer, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für seine Hilfe in Rath und That meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dessgleichen möchte ich Herrn Professor Dr. Adolf Baeyer für das Interesse danken, das er an meiner in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit nahm, sowie auch Herrn Professor Dr. Carl Haushofer für seine freundliche Unterstützung bei Krystallbestimmungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

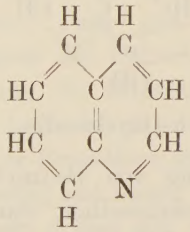
https://archive.org/details/IA41554602_0184

Vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Theile.

Erstens war es nämlich von grossem Interesse, die bei der Sulfurirung von Chinolin sich bildende β-Chinolinmonosulfosäure, sowie das daraus entstehende β-Oxychinolin und seine Derivate näher kennen zu lernen, da aus α-Oxychinolin medicinisch höchst wichtige Körper erhalten worden waren.

Zweitens wollte ich das Verhalten der einzigen, bis jetzt bekannten Pyridinsulfosäure studiren und versuchen, daraus neue, für die Charakteristik des Pyridins wichtige Körper darzustellen.

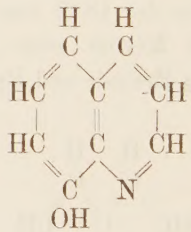
I. Die Constitution des 1842 von Gerhardt entdeckten Chinolins, dem 1868 Körner seine jetzige Formel gab, nach welcher es einen Benzol- und Pyridinkern verbunden enthält,



ist jetzt aufgeklärt und bewiesen durch 2 fast zu gleicher Zeit 1879 ausgeführte Synthesen desselben aus Hydrocarbostyril (durch A. Baeyer) und aus Allylanilin (durch W. Königs). Die im darauffolgenden Jahre von Skraup

aufgefundene Darstellungsmethode des Chinolins aus einem Gemisch von Nitro- und Amidobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure, welche gute Ausbeute liefert, regte sehr zum Studium des nun leicht zu beschaffenden Körpers an, so dass die Literatur desselben schon eine ziemlich umfangreiche geworden ist.

Für meine Arbeit war besonders wichtig die schon 1869 im Laboratorium des Herrn Professor A. Baeyer durch Lubavin entdeckte, durch Behandeln von Chinolin mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur erhaltene α-Chinolinmonosulfosäure.[1]) Otto Fischer und Bedall stellten daraus durch Schmelzen mit Aetzkali ein Oxychinolin dar[2]) und wiesen zugleich nach, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, dass die Hydroxylgruppe in der von ihnen erhaltenen Verbindung sich im Benzolkern befinde und in der Orthostellung zum Stickstoff stehe, der Körper also ein α-Oxychinolin sei und folgende Strukturformel besitze:



α-Oxychinolin.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhielten sie daraus einen Benzoesäureaether, durch Jodmethyl einen Methylaether, der beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure 4 Wasserstoffatome aufnahm und ein Tetrahydrür bildete;

1) Lubavin. Ann. 155.
2) Bedall u. O. Fischer Ber. 14, 443, 1366.

die Wasserstoffatome traten hiebei an den Pyridinkern. Auch directe Reduction des Oxychinolins ergab eine Addition von 4 Wasserstoffatomen im Pyridinkern. Die Halogene wirkten auf α-Oxychinolin schon in der Kälte ein und zwar fand die Substitution nur im Benzolkern statt, und es wurden dabei immer 2 Wasserstoffatome durch die Halogene ersetzt. Salpetersäure lieferte ihnen eine Dinitroverbindung, salpetrige Säure ein Nitrosoderivat, concentrirte Schwefelsäure einen Schwefelsäureester.

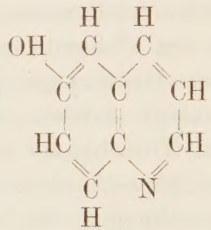
Beim Schmelzen mit Chlorzinkammoniak wird die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe verdrängt, wodurch ein α-Amidochinolin entsteht, das mit dem von W. Königs aus seinem Nitrochinolin erhaltenen identisch ist. Durch Destillation der α-Chinolinsulfosäure mit Cyankalium resultiren 2 Cyanchinoline, da bei der hohen Temperatur eine theilweise Umlagerung stattfindet. Aus diesen lassen sich durch Verseifen 2 Chinolincarbonsäuren gewinnen.

Diess waren die von O. Fischer uud Bedall aus α-Oxychinolin dargestellten Verbindungen, als Skraups Arbeit über Ortho-, Para- und Metaoxychinolin erschien.[1]) Er hatte diese 3 Körper, analog seiner Darstellung des Chinolins, aus Ortho-, Para- und Metaamidophenol erhalten. Diese Methode der Darstellung bietet den Vortheil, dass die Stellung der Hydroxylgruppen im Benzolkern zum Stickstoff bestimmt ist, da man ja die Stellung der Hydroxylgruppe im Benzolkern zur Amidogruppe kennt.

Das von O. Fischer und Bedall aus Chinolinsulfosäure gewonnene Oxychinolin erwies sich nun vollkommen identisch mit Skraups Orthooxychinolin und steht also ohne Zweifel die Hydroxylgruppe in der α-Stellung zum Stickstoff.

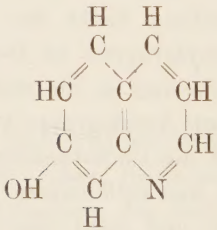
1) Skraup Ber. 15. 893.

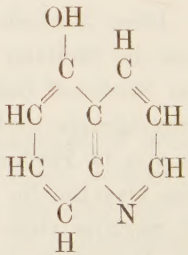
Von den Verbindungen des Paraoxychinolins (γ-Oxychinolins) hat Skraup einige Salze dargestellt, ferner das Monobromprodukt, eine Acetylverbindung, den Benzoylaether, das Parachinanisol und das Paraoxyhydrochinolin auf ähnliche Weise, wie die eben beim α-Oxychinolin angegebenen Körper erhalten wurden. Durch seine Synthese aus Paraamido- und Paranitrophenol ergibt sich für diese Verbindung die Formel:



γ-Oxychinolin.

Skraups Metaoxychinolin erwies sich als identisch mit meinem β-Oxychinolin. Da aber bei der Darstellung des Metaoxychinolins die Anlagerung des entstehenden Pyridinkernes an den Benzolkern auf 2 Weisen stattfinden kann, so ergeben sich für das β-Oxychinolin folgende 2 verschiedene Formeln:





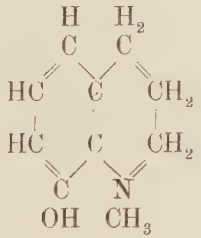
Welche von beiden die richtige sei, konnte bis jetzt noch nicht festgestellt werden.

Von den Derivaten des Metaoxychinolins wurden durch Skraup folgende bekannt:

Das salzsaure Salz des β-Oxychinolins krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die Pikrinsäureverbindung in gelben Nädelchen. Das Platindoppelsalz wird in der Abhandlung näher beschrieben werden. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Kupferacetat auf 1 Mol. Oxychinolin und Verdunsten über Schwefelsäure entsteht eine Kupferverbindung von der Zusammensetzung $C_9 H_6 N O Cu (C_2 H_4 O_2)_2$. Beim Eintragen des β-Oxychinolins in rauchende Salpetersäure bildet sich ein Mononitroprodukt, in gelben Nadeln krystallisirend. Mit Brom wurde eine schwach gefärbte Verbindung der Formel $C_9 H_6 Br N O H Br$ erhalten und durch Benzoylchlorid ein Benzoesäureaether.

Da während meiner Arbeit über das aus γ-Chinolinsulfosäure dargestellte γ-Oxychinolin Skraups Abhandlung erschien, so veranlasste mich diess, mich andern Abkömmlingen des β-Oxychinolins zuzuwenden, als Skraup dargestellt hatte.

Besondere Wichtigkeit erlangten aber die Oxychinoline in letzter Zeit noch dadurch, dass ein von O. Fischer dargestelltes Derivat des α-Oxychinolins, das Kairin,



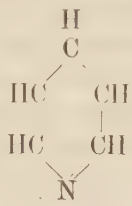
Kairin.

sich in ähnlicher Weise medicinisch wirksam erwies, wie das Chinin.

Da es nämlich durch verschiedene neuere Untersuchungen sehr nahe gelegt wurde, im Chinin einen hydrirten Chinolinkern anzunehmen, wo an dem Stickstoffatom eine Methyl oder höhere homologe Gruppe hafte, (wie schon W. Königs zuerst ausgesprochen) das Kairin die angeführten Bedingungen aber erfüllte, so liess es O. Fischer auf seine medicinische Wirkung prüfen. Herr Professor W. Filehne in Erlangen, der diese Untersuchung übernahm, machte dabei die interessante Entdeckung, dass auch nur diejenigen Derivate des Chinolins (das Chinolin selbst äussert ätzende Wirkungen auf den Organismus) welche reducirten Pyridinkern und ausserdem am Stickstoff Methyl oder Aethyl besitzen, befähigt sind, die fieberhafte Temperatur ohne schädliche anderweitige Einwirkungen auf den Normalstand zurückzuführen.

Da nun O. Fischer das Kairin aus dem α-Oxychinolin durch Hydrirung und Methylirung erhalten hatte, bot es jedenfalls Interesse, das bei der Sulfurirung von Chinolin und nachherigen Schmelzen entstehende β-Oxychinolin auch näher auf seine Eigenschaften zu untersuchen. Bestärken konnte in diesem Vorhaben auch noch die Thatsache, dass ein von Butlerow und Wyschnegradsky aus Chinin durch Schmelzen mit Kali erhaltener Oxychinolinmethylaether mit dem Methylaether des α-Oxychinolins keinerlei Aehnlichkeit zeigt, während der β-Oxychinolinmethylaether, wie später ausgeführt werden wird, sich nur durch die Leichtlöslichkeit seines Oxalates von dem Chininspaltungsprodukte unterscheidet.

II. Das Pyridin ist nach der von Körner 1868 aufgestellten, noch heute giltigen Formel,



Pyridin.

als ein Benzol anzusehen, in welchem eine CH gruppe durch Stickstoff ersetzt ist; bewiesen wurde diese Ansicht hauptsächlich durch die Chinolinsynthese von A. Baeyer.

Das Pyridin (1851 von Anderson im Knochentheer entdeckt) findet sich, wie auch das Chinolin, im Steinkohlentheer und es dürfte derselbe in Zukunft das Hauptmaterial zur Gewinnung beider Körper bilden. Pyridin wurde auch schon synthetisch dargestellt. So beobachtete Perkin bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Azodinaphtyldiamin mit Zinn und Salzsäure das Auftreten einer geringen Menge Pyridin neben hauptsächlich entstehendem Naphtylamin und Naphtylendiamin. Ebenso wurde auch schon Pyridin erhalten bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Amylnitrat:

$$C_5 H_{11} O \cdot NO_2 = C_5 H_5 N + 3 H_2 O$$

und beim Durchleiten von Blausäure und Acetylen durch ein glühendes Rohr. Auch W. Königs stellte dasselbe dar, analog seiner Synthese des Chinolins aus Allylanilin, indem er Aethylallylamin über auf 400 -500° erhitztes Bleioxyd leitete.

Oben genannte Synthesen liefern aber nur äusserst geringe Mengen Pyridin. Bessere Ausbeute erhält man bei der Darstellung einiger Homologen des Pyridins, was

gewissermassen auch als indirekte Pyridinsynthese zu betrachten ist. So entsteht Methylpyridin beim Erhitzen von Glycerin mit Acetamid und Phosphorpentoxyd, ferner aus Acroleinammoniak, sowie durch Erhitzen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak auf 250°. Ein Trimethylpyridin, das Aldehydin bildet sich aus Oxytetraldin (aus Aethylaldehydammoniak erhalten) beim Erhitzen.

Keine von allen erwähnten Synthesen lässt uns jedoch einen vollständigen Blick in die Constitution dieses interessanten Körpers thun. Der einzige Weg, der uns zur richtigen Erkenntniss des Baues des Pyridinkerns führt, ist gegeben durch Oxydation des Chinolins, dessen Constitution wir kennen.

Das Chinolin nämlich liefert bei der Oxydation, indem sein Benzolkern zerstört wird, eine Pyridindicarbonsäure, $C_5 H_3 N(CO_2 H)_2$, in welcher die beiden Carboxylgruppen sich zu einander in der Orthostellung befinden; durch Destillation der entstandenen Säure mit Kalk lässt sich leicht Pyridin gewinnen.

Pyridinderivate sind bis jetzt verhältnissmässig nur sehr wenige dargestellt, was sich genügend erklärt aus der bis vor kurzer Zeit schwierigen Beschaffung des Materials (neuerdings ist es den Bemühungen des Herrn Dr. G. Crämer gelungen, aus Steinkohlentheer die reine Base in grössern Quantitäten darzustellen; ihm verdanke auch ich mein Material), hauptsächlich aber aus der grossen Widerstandsfähigkeit dieses Körpers gegen fast alle Agentien.

Ausser Salzen und Additionsprodukten sind nur folgende wichtigere Derivate bekannt:

A. W. Hofmann erhielt durch Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem Pyridin mit 2 Mol. Brom im geschlossenen Rohr ein Mono- und ein Dibrompyridin, bei grossem

Ueberschuss von Brom ein Dibromoxypyridin.[1]) Ein Monochlorpyridin entsteht aus Pyrrolkalium bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff, Chloral oder Trichloressigsäureaethylester, sowie auch von absolutem Aether und Chloroform.[2]) Eine wahrscheinlich schon von A. Baeyer durch Erhitzen im Rohr auf 250° erhaltene Monosulfosäure des Pyridins,[3]) stellte kürzlich O. Fischer durch Kochen der Base mit conc. Schwefelsäure in grösserer Menge dar und gewann daraus durch Destillation mit Cyankalium ein Cyanpyridin.[4]) Ferner fand Anderson beim Kochen von Pyridin mit Natrium ein Dipyridin und einige seiner Derivate.[5]) Neben dem Alkaloide Piperidin, einem Hexahydropyridin, sind diess die wichtigsten aus dieser Base gewonnenen Körper. Auf keine Weise gelang es aber bisher noch, eine Hydroxyl-, Nitro- oder Amidogruppe in den Kern einzuführen.

Während also das Pyridin der Einführung negativer Gruppen grossen Widerstand entgegenbringt, ist es reducirenden Agentien gegenüber auffallend unbeständig und gibt leicht Additionsprodukte. So wird durch den in den Benzolring statt einer CH gruppe eintretenden Stickstoff ein dem Benzol entgegengesetztes Verhalten hervorgerufen: denn Benzol liefert viel leichter Substitutions- als Additionsprodukte.

So erhalten wir schon bei längerm Schütteln von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure eine Benzolsulfosäure, beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 200° eine Disulfosäure. Ebenso lassen sich durch Chloriren und

1) Hofmann Ber. 12. 985.
2) Ciamician, Dennstedt Ber. 14. 1153 und Ber. 15. 1179.
3) Ann. 155.
4) Ber. 15. 62.
5) Ann. 154. 274.

Bromiren von Benzol bei verschiedenen Temperaturen sämmtliche Wasserstoffatome successive durch Chlor oder Brom ersetzen. Viel schwieriger gelingt es aber bei den Benzolderivaten, die doppelte Bindung der ringförmig geschlossenen Kette zu lösen und 2, 4 oder 6 Atome Chlor, Brom oder Wasserstoff zu addiren.

Ganz anders verhält sich dagegen Pyridin. Selbst stundenlang kann man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° erhitzen, (eine Temperatur, bei welcher die meisten organischen Körper zerstört werden), ohne dass auch nur irgendwie erhebliche Mengen einer Pyridinsulfosäure gebildet würden: die Base bleibt fast unangegriffen. Erst nach tagelangem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird ein grösserer Theil des Pyridins in eine Monosulfosäure übergeführt: über 20% Ausbeute konnte ich aber bei vielen Versuchen nie erzielen. Gleich beständig ist der Körper auch gegen eine Substitution von Chlor oder Brom. So musste A. W. Hofmann bei der Darstellung seines Mono- und Dibrompyridins salzsaures Pyridin und Brom auf 200° erhitzen. Ein Chlorpyridin konnte bis jetzt aus der freien Base noch gar nicht erhalten werden und wurde nur aus Pyrrolkalium dargestellt.

Wasserstoff addirt sich dagegen sehr leicht unter Lösung der doppelten Bindung des Kernes und wir erhalten ein Hexahydropyridin, das Piperidin. Dasselbe zeigt sogar sehr grosse Beständigkeit, da es erst bei 300° durch concentrirte Schwefelsäure wieder in Pyridin übergeführt wird, während nach A. W. Hofmanns Beobachtungen selbst die stärkste Salzsäure bei tagelangem Erhitzen auf 300° ohne Einwirkung bleibt.

Eine Erklärung findet dieses Verhalten darin, dass wir es beim Benzol mit einem Kohlenwasserstoffe zu thun haben, während das Pyridin eine starke, tertiäre Base ist.

Versuchen wir nun, eine elektronegative Gruppe einzuführen, so bilden sich zuerst Salze des Pyridins, welche noch schwerer angegriffen werden, wie die freie Base, wie wir ein analoges Verhalten auch beim Anilin finden. Die leichte Reducirbarkeit des Pyridins erklärt sich dadurch, dass nach Lösung der doppelten Bindung zwischen dem am leichtesten angreifbaren Stickstoffatom und einem benachbarten Kohlenstoffatom, das Gleichgewicht des Ringes gestört und so ein weiterer Eintritt von Wasserstoff erleichtert wird.

,β-Chinolinsulfosäure und ,β-Oxychinolin.

Erhitzt man Chinolin 6—8 Stunden lang mit der 4fachen Menge rauchender Schwefelsäure bei 130—140°, so werden 2 Chinolinmonosulfosäuren gebildet, die schon 1869 von Lubavin dargestellte α-Chinolinmonosulfosäure und in geringerer Menge eine ,β-Chinolinmonosulfosäure. Das procentische Verhältniss der Bildung beider ist abhängig von der Temperatur und dem Gehalt der Schwefelsäure an Anhydrid; bei Anwendung von Nordhäuser Schwefelsäure beträgt die Durchschnittsausbeute 85—90% α- und 10—15% ,β-Säure. Es ist bemerkenswerth, dass bei der Sulfurirung bei 100, 150 und 200° beim Verdünnen mit Wasser stets eine relativ grosse Menge der α-Sulfosäure auskrystallisirte, während eine bei 270° erhitzte Portion selbst nach 2tägigem Stehen keine α-Säure mehr ausschied; in der Lösung befand sich dieselbe aber noch in ziemlicher Menge.

Die beiden Chinolinmonosulfosäuren zeigen verschiedene Löslichkeit in Wasser, jedoch gelingt es durch blosses Umkrystallisiren nur schwer, die leichter lösliche β-Säure von der α-Säure zu trennen. Viel besser eignen sich dagegen die Calciumsalze beider Säuren, indem das α-Kalk-

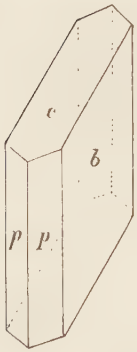
salz in Wasser viel schwerer löslich ist. Beabsichtigt man hingegen die beiden Oxychinoline rein darzustellen, so ist eine vorhergehende Trennung der Sulfosäuren nicht nöthig, da dieselbe sich bei den Oxychinolinen viel sicherer und leichter bewerkstelligen lässt. Es ist nämlich nur α-Oxychinolin mit Wasserdämpfen flüchtig, während β-Oxychinolin vollständig zurückbleibt.

Zur Darstellung beider Verbindungen verfuhr ich folgendermassen:

500 gr Chinolin wurden mit 2 Kilo rauchender Schwefelsäure während 8 Stunden im Oelbade auf 140° erhitzt und hierauf die erkaltete dunkelbraune Flüssigkeit in die 4—5 fache Menge Wassers gegossen. Nach 12 stündigem Stehen hatten sich etwa 100—120% des angewandten Chinolins als fast reine α-Chinolinsulfosäure abgeschieden, die von der Mutterlauge durch Filtration getrennt wurde.

Die Flüssigkeit wurde nun mit Dampf zum Sieden erhitzt und mit Kalk bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wobei die dunkelbraune Färbung der Mutterlauge in hellgelb übergeht. Durch oftmaliges Auswaschen mit heissem Wasser und Coliren lässt sich so der grösste Theil der Kalksalze beider Sulfosäuren gewinnen. Zur Schmelze werden diese nun durch Soda in die Natronsalze übergeführt und zur Trockne verdampft.

Die β-Chinolinmonosulfosäure, in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt meist in feinen, langen, farblosen Nadeln, die selbst bei 290° vollkommen beständig sind. Aus einer mehrere Monate ruhig stehenden Lösung schieden sich grosse Krystalle ab, welche ich im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Haushofer bestimmte:



Krystallsystem : monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}5086 : 1 : ?$$
$$\beta = 64^0 29'$$

Schwach gelb gefärbte Krystalle der Combination $c = oP$, $b = \infty \breve{P} \infty$, $p = \infty P$. Spaltbarkeit nicht zu beobachten.

	Gemessen:	Berechnet:
*p : p	= 130° 28′	—
*c : p	= 67° 32′	—
p : b	= 114° 13′	114° 14′
p : p′	= —	49° 32′
c : b	= 89° 56′	90° —

Die Auslöschungsrichtung bildet auf der Fläche b mit der Kante p b einen Winkel von 11°.

Die Schmelze nahm ich in einer grossen Silberschaale vor, in der leicht 250 g Sulfosäure auf einmal verarbeitet werden konnten. Die doppelte Menge Aetznatron wurde unter Zugabe von wenig Wasser vollständig zum Schmelzen erhitzt und dann rasch das Gemisch der Natronsalze beider Sulfosäuren oder die freien Säuren (im letztern Falle nimmt man besser $2\frac{1}{2}$ Theile Aetznatron) einge-

tragen. Die Masse färbt sich zuerst gelb, dann grünlich, zuletzt braun und es bedarf ziemlich langer Zeit und starker Hitze, um die Reaction zu vollenden. Der Endpunkt ist erst erreicht, wenn die krümmelige Masse wieder leicht flüssiger geworden ist und das gebildete Natriumsulfit sich als geschmolzene Masse am Boden ansammelt, was sich leicht beobachten lässt.

Der Schmelzkuchen wird nun zur raschen Auflösung in einer Porzellanschaale allmählig mit concentrirter Salzsäure übergossen, wobei heftige Entwicklung grosser Mengen Schwefeldioxyd zu beobachten. Hierauf wird die etwas mit Wasser verdünnte Lösung in einen grossen Destillationskolben gebracht, Soda in beträchtlichem Ueberschuss zugegeben und 7—8 Stunden ein starker Dampfstrom eingeleitet; dabei verflüchtigt sich fast alles α-Oxychinolin mit den Wasserdämpfen. Ganz vollkommen lässt sich aber auf diese Weise das α-Oxychinolin nicht entfernen, und selbst nach lange fortgesetzter Destillation ist noch immer der durchdringende, charakteristische Geruch dieser Verbindung wahrzunehmen. Ueberhaupt ist es bei der leichten Flüchtigkeit des α-Oxychinolins merkwürdig, dass dasselbe dem β-Körper so zähe anhaftet, dass nach aller vorhergehenden Behandlung ein einmaliges Umkrystallisiren des β-Körpers oft nicht genügt, um die empfindliche Eisenchloridreaction nicht mehr auftreten zu lassen.

Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt genau mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich das meiste β-Oxychinolin als gelbgraues Pulver abscheidet; aus der grossen rückständigen Flüssigkeitsmasse kann nach dem Eindampfen durch abermaliges genaues Neutralisiren noch eine weitere kleine Menge gewonnen werden. Scharfe Neutralisation ist desshalb erforderlich, weil das β-Oxychinolin im Gegen-

satz zum α-Körper in kohlensauren Alkalien schon in der Kälte ziemlich leicht, sehr leicht aber in der Wärme löslich ist.

Auf diese Eigenschaft gründet sich eine sehr gute Reinigungsmethode des β-Körpers, welche gestattet, das zugleich beim Schmelzen entstehende grüne Harz ebenso wie auch noch anhaftendes α-Oxychinolin zu entfernen. Die oben erwähnte gelbgraue Masse wird nämlich mit Sodalösung gekocht, welche dabei eine dunkelgelbe Farbe annimmt, von den zurückbleibenden Verunreinigungen abfiltrirt und durch genaue Neutralisation mit Salzsäure das β-Oxychinolin bedeutend reiner wieder gefällt. Trocknet man nun dasselbe auf dem Wasserbade, kocht die Lösung in Holzgeist mit Thierkohle und krystallisirt zweimal aus Holzgeist um, so erhält man den Körper fast farblos, in langen weichen Nadeln.

Aus einer Portion von 500 gr Chinolin lassen sich auf diese Weise etwa 30 – 40 gr reinen β-Oxychinolins gewinnen.

Quantitative Bestimmung:

I. 0,1202 gr β-Oxychinolin lieferten 0,0546 gr Wasser und 0,3280 gr Kohlendioxyd.

II. 0,1749 gr ergaben 0,0171 gr Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_9 H_6 N. OH$
C	74,42	74,48
H	5,04	4,83
N	9,78	9,66

Dass der erhaltene Körper wirklich β-Oxychinolin ist, bestätigt sich durch seine Identität mit dem von Skraup aus Metanitro und Metaamidophenol erhaltenen Metaoxychinolin. Zum Beweis führe ich an, dass Aussehen, Ver-

halten gegen Lösungsmittel, gegen Alkalien und Säuren etc. mit den Skraup'schen Angaben übereinstimmen. Ebenso erhält man auch die gleiche Eisenchloridreaktion, ziemlich starke Braunfärbung in verdünnter, alkoholischer Lösung.

β-Oxychinolin ist ein geschmack- und geruchloser Körper. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt er sich bei 200°, wird bis 224° beständig dunkler, fast schwarz und schmilzt zwischen 224—228° uncorr. Skraup gibt den Schmelzpunkt seines Metaoxychinolins auf 235—238° an. Obwohl nun der Schmelzpunkt sehr schwer zu bestimmen, da der Körper sich dabei grösstentheils zersetzt, so fand ich ihn doch bei verschiedenen Versuchen stets innerhalb der oben angegebenen Grade. Dieser Unterschied sowie auch der weiter unten erwähnte, verschiedene Wassergehalt der Platinsalze bleibt jedenfalls bei der sonst völligen Uebereinstimmung beider Körper noch aufzuklären.

Das β-Oxychinolin löst sich sehr leicht in Holzgeist und Alkohol in der Wärme, leicht in der Kälte, etwas schwieriger in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroin. In Wasser ist es in der Kälte sehr wenig löslich, etwas mehr in der Hitze unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Auch Aether nimmt es ziemlich schwer auf, doch kann es der Lösung in kohlensaurem Alkali durch denselben entzogen werden. Durch verdünnte Säuren und Aetzalkalien tritt unter starker Gelbfärbung sogleich Lösung ein und ebenso löst es sich auch leicht in kohlensauren Alkalien ohne Kohlensäureentwicklung, besonders beim Kochen, was dasselbe vom α-Oxychinolin unterscheidet.

Eine verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ziemlich intensiv braunroth gefärbt. Eine saure

Lösung des Körpers mit Kaliumdichromat versetzt, liefert rothgelbe Nadeln des Chromates, das nach der Auflösung durch Kochen wieder prachtvoll auskrystallisirt. Eine Lösung von β-Oxychinolin in verdünnter Kalilauge wird durch concentrirte Kalilauge nicht gefällt. Mit α-Naphtylamin und salpetriger Säure erhält man einen rothen Farbstoff.

Salzsaures Salz. Dasselbe wird erhalten in schwach gelb gefärbten Nadeln durch Zufügen von wenig verdünnter Salzsäure zu reinem β-Oxychinolin und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des β-Oxychinolins entsteht beim Zusammenbringen der erwärmten salzsauren Lösung von β-Oxychinolin mit erwärmtem Platinchlorid. Noch bevor die Lösung kalt geworden, scheiden sich prachtvoll glänzende, orangegelbe Tafeln in reichlicher Menge ab; einmal wurden auch gelbe Nadeln erhalten. Die Verbindung enthält 4 Mol. Krystallwasser, die sie über Chlorcalcium nicht, beim Trocknen bei 110° aber völlig abgibt.

0,1344 gr lufttrockner Substanz verloren 0,0127 gr Wasser und hinterliessen nach dem Glühen 0,0340 gr Platin.

Gefunden:	Berechnet für:
	$(C_9H_7NO)_2\,2\,HCl.PtCl_4 + 4\,H_2O$
$4\,H_2O$ 9,45	9,33
für wasserfreies Salz:	
Pt 27,93	27,79

Da nun aber Skraup für sein Platinsalz des Metaoxychinolins nur $2\,H_2O$ angibt, so machte ich eine nochmalige Wasserbestimmung mit einer grösseren Portion, die mir wie oben ein auf $4\,H_2O$ stimmendes Resultat lieferte.

0, 4870 gr Substanz, die 48 Stunden über Chlorcalcium gestanden hatte, verlor nach 3stündigem Trocknen bei 108° 0,0462 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_9 H_7 NO)_2\ 2\ H\ Cl.Pt\ Cl_4 + 4\ H_2O$
$4\ H_2O$ 9,49	9,33

Methyläther des β-Oxychinolins.

Die Darstellung dieses Körpers bot besonderes Interesse dadurch, dass eine von Butlerow und Wyschnegradsky durch Erhitzen von Chinin mit sehr stark concentrirter Alkalilauge erhaltene sauerstoffhaltige Base $C_{10} H_9 NO$ den Methyläther eines Oxychinolins darstellt; denn sie unterscheidet sich vom Chinolin $C_9 H_7 N$ um $CH_2 O$, den gleichen Unterschied, den wir beim Chinin und Cinchonin finden. Da nun die Methylirung des α-Oxychinolins einen von dem aus Chinin erhaltenen völlig verschiedenen Körper ergab, so war es sehr interessant, den Methyläther dieses β-Oxychinolins darzustellen. Derselbe stimmt auch wirklich mit der von Wyschnegradsky und Butlerow erhaltenen Base sehr nahe überein und unterscheidet sich nur durch die Leichtlöslichkeit seines Oxalates in Alkohol und Wasser.

Zur Darstellung wurden 10 gr Oxychinolin, 4,5 gr Kali in 20 gr Methylalkohol gelöst. zur erkalteten Lösung 10 gr Jodmethyl zugefügt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv roth und es scheidet sich JK ab. Nach Beendigung der Reaction fügt man zur Masse Wasser und Natronlauge und destillirt mit Dampf, da der gebildete Methyläther dabei ziemlich leicht übergeht, das Wasser milchig trübend.

Derselbe ist in kaltem Wasser etwas löslich, leichter in heissem. Er wird mit Aether entzogen, mit Kali getrocknet und dann fraktionirt.

Die Ausbeute an Methyläther ist keine gute, da sich bei der Darstellung eine beträchtliche Menge eines rothen Farbstoffes bildet, den es mir trotz verschiedener Versuche nicht rein zu erhalten gelang; Jod scheint derselbe jedoch nicht zu enthalten.

Das β-Chinanisol bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel von scharf brennendem Geschmack und charakteristischem Geruch, besonders beim Erwärmen, das unter theilweiser Zersetzung zwischen 270–280° siedet; es färbt sich dabei dunkelgelb, später tief weinroth. Dasselbe ist beträchtlich in Wasser löslich, so dass aus der mit Aether ausgeschüttelten wässerigen Lösung noch immer durch Pikrinsäure bemerkenswerthe Mengen des in Wasser sehr schwer löslichen Pikrates gefällt werden können. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und löst sich leicht in Aether, Holzgeist, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. Als Base verbindet es sich leicht mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen.

So wird das Pikrat erhalten beim Zusammengiessen heisser wässeriger Lösungen von Pikrinsäure und Chinanisol. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heissen Flüssigkeit in gelben feinen Nädelchen beim Erkalten ab, die wie Flaumfedern in der Flüssigkeit schwimmen.

0,1602 gr trockener Substanz ergaben 0,2884 gr Kohlendioxyd und 0,0462 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_6NOCH_3 . C_6H_3N_3O_7$
C 49,09	49,48
H 3,18	3,09

Platindoppelsalz. Dasselbe krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in rothbraunen Nadeln und ist in Alkohol schwer, in Aether unlöslich: auch in Wasser ist es in der Kälte schwer löslich.

0,2037 gr des bei 110° getrockneten Salzes ergaben 0,0544 gr Platin nach dem Glühen.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_9 H_6 NOCH_3)_2\, 2\, H\, Cl.Pt\, Cl_4$
Pt 26,70	26,73

β-Oxychinolinhydrür.

Man reducirt β-Oxychinolin mit der 2—3 fachen Menge Zinn und concentrirter Salzsäure 3 -4 Stunden auf dem Wasserbad. Die Anfangs tiefgelb gefärbte Lösung wird nach und nach heller, doch nicht vollkommen farblos. Nachdem man vom überschüssigen Zinn abgegossen, wird die salzsaure Lösung stark eingedampft. Das Zinndoppelsalz scheidet sich nach dem Erkalten in langen Prismen ab; sehr leicht löslich in Wasser. (Kleine Mengen von bei der Reduktion abgeschiedenen, farblosen Krystallen, die wahrscheinlich ein anderes Reduktionsprodukt sind, gehen beim Eindampfen wieder in Lösung.) Man presst oder saugt vom meisten Zinnchlorür ab und leitet in die stark verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff unter zeitweisem Neutralisiren mit Soda. Nach völligem Ausfällen des Zinns wird das salzsaure Salz auf dem Wasserbade concentrirt, kalt mit Soda versetzt und mit Aether extrahirt, worin das Tetrahydroprodukt sehr leicht löslich. Beim Versetzen mit Soda färbt sich die Lösung meist prachtvoll roth, ohne dass der Grund der Färbung erkannt wurde, da sich reines Hydroprodukt nicht leicht

färbt. Erst wenn der Aether völlig verdunstet ist, erstarrt die Masse zu strahligen Krystallen, die man zur Reinigung in wenig Benzol löst, dann vorsichtig mit Ligroin versetzt, wobei etwas Schmutz entfernt wird und nun in der Kälte krystallisirt. Da Oxychinolinhydrür in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich ist, so dürfte diess am Besten zum Umkrystallisiren dienen.

Das Hydrooxychinolin löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether etc. sehr schwer in Ligroin, in kaltem Benzol ziemlich schwer, und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten Nadeln. In Wasser ist es in der Kälte schwer, leicht beim Kochen löslich. Säuren lösen leicht.

Der Schmelzpunkt des β-Hydrooxychinolins liegt bei 116--117°. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen fast vollständig als gelbes Oel, das bald erstarrt: bei sehr raschem Erhitzen tritt Bräunung ein. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung desselben eine tief dunkelrothe, fast schwarzrothe Färbung.

0,2431 gr der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0,6477 gr Kohlendioxyd und 0,1651 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9 H_{11} NO$
C 72,64	72,48
H 7,53	7,38

Dass die Reduktion des Oxychinolins am Pyridinkern stattgefunden hat, dafür spricht deutlich die Thatsache, dass das Tetrahydrooxychinolin eine Nitrosoverbindung liefert, ebenso wie auch die Existenz der nächstbeschriebenen Verbindung, bei welcher die $C_2 H_5$ Gruppe den am Stickstoff haftenden Wasserstoff vertritt. So müssen wir das Tetrahydrür als eine secundäre Base ansehen.

Versetzt man nämlich eine kalte Lösung von Hydrooxychinolin in verdünnter Schwefelsäure mit Natriumnitrit, so fällt augenblicklich ein braungefärbter Niederschlag, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Holzgeist in schwach grau gefärbten Täfelchen erhalten werden kann:

Seine Analyse ergab:

0,1007 gr der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0,0152 gr Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{10}(NO)NO$
N 15,09	15,73

Das Nitrosoderivat ist in Wasser und Säuren nicht, leicht in Alkohol und Holzgeist löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert dasselbe leicht die Liebermann'sche Reaktion.

β-Oxychinolinäthylhydrür.

Zur Darstellung des β-Oxychinolinäthylhydrürs, dessen Isomeres das gegen fieberhafte Körpertemperatur so rasch wirkende Kairin ist, erwärmt man Tetrahydrooxychinolin mit der berechneten Menge Jodäthyl auf dem Wasserbade so lange, bis der Geruch nach demselben verschwunden ist, löst das dabei entstandene rothe Produkt in warmem Wasser, übersättigt mit Soda und zieht mit Aether aus, der den Körper leicht aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich ein gelbes Oel ab, das zur Reinigung sogleich in verdünnter Salzsäure gelöst wird.

Das so entstandene salzsaure Salz ist schwer löslich in Wasser und kann durch Umkrystallisiren leicht in

weissen farblosen Blättchen erhalten werden. Es hat einen brennenden stark bitteren Geschmack, doch nicht so bitter wie Chininsulfat und schmilzt bei 217—220°, indem es sich dabei rothbraun färbt und zersetzt. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das es über Chlorcalcium nicht, wohl aber beim Trocknen bei 110° verliert.

0,4727 gr über Chlorcalcium getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0380 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{10}NC_2H_5OHCl + H_2O$
H_2O 8,04	7,78

0,1347 gr bei 110° getrockneter Substanz ergaben maassanalytisch bestimmt 0,0724 gr Chlor.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{10}NC_2H_5OHCl$
Cl 16,65	16,63

Um die freie Base aus dem salzsauren Salz zu erhalten, wird die wässerige Lösung desselben mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers restirt ein schwach gelbliches Oel, das allmählig zu Krystallen erstarrt; dieselben sind immer sehr schwierig rein weiss zu bekommen und besitzen meist schwach röthliche oder bräunliche Färbung. Der Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Das freie Oxychinolinäthylhydrür ist leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Benzol etc. schwer in Wasser und Ligroin. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung; mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung erhält man einen intensiv gelbbraunen Farbstoff. Ferrocyankalium erzeugt in salzsaurer Lösung einen sehr schwer löslichen, krystallinischen, weissen Niederschlag.

Die Analyse des β-Oxychinolinäthylhydrürs ergab:

0,1425 gr Substanz, im Vacuum getrocknet, lieferten 0,3911 gr Kohlendioxyd und 0,1115 gr Wasser:

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_{10}NC_2H_5O$
C 74,79	74,58
H 8,70	8,47

Das Pikrat des β-Oxychinolinäthylhydrürs ist in Alkohol und Wasser leicht löslich.

Sulfosäure des β-Oxychinolins.

Versetzt man β-Oxychinolin, ohne die Temperatur zu hoch steigen zu lassen, mit der achtfachen Menge rauchender Schwefelsäure (die Flüssigkeit nimmt dabei nach kurzer Zeit eine stark blaue Fluorescenz an) und lässt 48 Stunden stehen, so erhält man nach dem Verdünnen mit etwa der vierfachen Menge Wasser eine gute Ausbeute an Sulfosäure des β-Oxychinolins.

Dieselbe krystallisirt aus wässeriger Lösung in hellgelben, glänzenden Blättchen, welche ihre Farbe bei öfterem Umkrystallisiren nicht verlieren. In kochendem Wasser ist sie leicht löslich, in kaltem sehr schwer. Schmilzt gegen 270°; bei weiterem Erhitzen verkohlt sie und es tritt starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Mit Eisenchlorid gibt sie eine schwarzgrüne Färbung.
Die Säure enthält in lufttrockenem Zustande ein Molekül Krystallwasser, das sie über Chlorcalcium nicht verliert, und welches sich erst durch längeres Erhitzen bei 115° vollständig austreiben lässt.

I. 0,3338 gr über Chlorcalcium getrockneter Substanz verloren beim Trocknen bei 115° 0,0245 gr Wasser.

II. 0,1891 gr wasserfreie Sulfosäure gaben 0,3361 gr Kohlendioxyd und 0,0605 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_6NO(SO_3H) + H_2O$
H_2O 7,34	7,41
für wasserfreie Säure:	
C 48,77	48,00
H 3,55	3,11

Hier möchte ich die Bemerkung anfügen, dass alle Reaktionen des Körpers, den Bedall (wie in seiner Dissertation angegeben) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α-Oxychinolin erhielt, dafür sprechen, dass derselbe keine Sulfosäure, sondern ein Schwefelsäureester des α-Oxychinolins ist. Dadurch wird leicht erklärt, dass die Verbindung, wie ihre Salze, beim Kochen mit Wasser schon spurenweise Zersetzung erleidet und mit Eisenchlorid die empfindliche α-Oxychinolinreaktion zeigt, ebenso auch, dass der Körper bei der Destillation mit Cyankalium sowie beim Schmelzen mit Natronhydrat wieder Oxychinolin zurückbildet.

Die Salze der β-Oxychinolinsulfosäure sind gelb gefärbt; das Kalium- und Natriumsalz sehr leicht in Wasser löslich, das Bariumsalz ziemlich schwer. Man erhält es durch Zusammengiessen der heissen Lösung des Natronsalzes der Oxysulfosäure mit einem Bariumsalz in gelben Nadeln.

Schmilzt man β-Oxychinolinsulfosäure im Silbertiegel mit Natron, so färbt sich die Masse braun und löst sich dann in heissem Wasser klar auf. Beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure fallen gelbe Flocken und es lässt sich aus der sauren Lösung mit Aether ein weisser Körper ausziehen, der möglicherweise ein Dioxychinolin darstellt; leider gestattete mir Mangel an Material nicht,

diess, sowie die Einwirkung von Cyankalium auf die Sulfosäure, weiter zu verfolgen.

Dass durch Schmelzen mit Natronhydrat aus der Oxychinolinsulfosäure ein in Säuren nicht löslicher Körper entsteht und nicht wieder Oxychinolin zurückgebildet wird, liefert jedenfalls den Beweis, dass wir es hier im Gegensatze zum α-Oxychinolin mit einer wirklichen Sulfosäure zu thun haben.

β-Amidochinolin.

Dieser Körper kann erhalten werden bei der Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf β-Oxychinolin bei hoher Temperatur. Mischt man 3 Theile gepulverten Chlorzinkammoniaks innig mit 1 Theil β-Oxychinolin in einem trocknen Kölbchen und erhitzt auf dem Sandbade, so erweicht bei 160° die Masse und färbt sich allmählig dunkelroth, bei 200° wird sie dick-, bei 220° dünnflüssig; doch ist bei dieser Temperatur fast noch gar keine Einwirkung zu beobachten und auch durch Steigerung der Hitze auf 250° lassen sich noch keine erheblichen Resultate erzielen, selbst bei 2stündigem Erwärmen. Erst bei einer Temperatur von 300° und höher und lange andauernder Einwirkung erhält man 30—40% Ausbeute.

Sogar ein Erhitzen über freier Flamme in einer Porcellanschaale liefert keine schlechte Ausbeute, wenn man nur durch ein untergelegtes Drahtnetz die Hitze besser vertheilt. Hierbei ist es am gerathensten zuerst das Chlorzinkammoniak vollständig zu schmelzen und darein das β-Oxychinolin rasch einzutragen. Zur Probe auf das Ende der Umsetzung nimmt man von Zeit zu Zeit ein wenig der Masse heraus und löst in heisser conc. Salzsäure, bis

beim Abkühlen der Probe kein Niederschlag mehr fällt. Es scheint sich bei der Schmelze nämlich als Zwischenprodukt ein Zinkdoppelsalz zu bilden, das in conc. Salzsäure schwer löslich ist, während sich Amidochinolin darin löst.

Die Schmelze wird nach dem Erkalten in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Derselbe färbt sich dabei intensiv gelb und nimmt stark grünblaue Fluorescenz an; nach dem Verdunsten des Aethers scheiden sich feine gelblichweisse Nadeln des Amidokörpers ab. Den Körper ganz rein zu erhalten, ist schwierig; am besten gelingt die Reinigung durch Kochen der ätherischen Lösung mit Thierkohle, Filtriren und freiwilliges Verdunsten des Aethers. So resultiren schwach gelbgefärbte Blättchen:

I. 0,1558 gr der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0,4293 gr Kohlendioxyd und 0,0807 gr Wasser.

II. 0,1705 gr Substanz lieferten 0,0329 gr Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für: $C_9H_6N.NH_2$
C 75,15	75,00
H 5,76	5,56
N 19,29	19,44

Das β-Amidochinolin schmilzt bei 109—110°, bei höherer Temperatur bräunt es sich stark und sublimirt bei raschem Erhitzen fast vollkommen, bei langsamem unter theilweiser Zersetzung. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter beim Kochen und kommt daraus amorph. Alkohol, Aether, Holzgeist lösen sehr leicht, Benzol etwas schwerer in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Ligroin löst fast gar nicht und fällt den Amidokörper aus seiner Lösung in Benzol, bei raschem

Zufügen in Flocken, bei vorsichtigem krystallinisch. An der Luft scheint sich der Körper schwach zu bräunen, ist geschmack- und geruchlos.

β-Amidochinolin in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, liefert auf Zugabe von β-Naphtol einen schön rothen Farbstoff; ebenso gibt es mit Dimethylanilin einen gelbbraunen Körper. Säuren färben es im ersten Momente roth, bei Ueberschuss der Säure entsteht eine gelbe Lösung. In Aetzalkalien löst es sich beim Kochen auf und scheidet sich beim Abkühlen in Flocken wieder aus.

Aus der aetherischen Lösung fällt aetherische Pikrinsäurelösung das Pikrat, das aus Alkohol in langen rothen Nadeln krystallisirt. In Aether ist es unlöslich.

Das β-Amidochinolin gibt mit Chloroform und Alkali die Carbylaminreaktion.

Pyridinsulfosäure.

Zur Darstellung einer grösseren Menge Sulfosäure wurde, wie Otto Fischer[1]) schon angegeben, Pyridin aus Steinkohlentheer mit der 6—8 fachen Menge reiner conc. Schwefelsäure in einer Platinretorte mit aufwärts gerichtetem Halse 2 Tage lang gekocht und nach dem Erkalten die dickflüssige, rothe Masse (die Färbung rührt wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung von Pyrrol her) in die 4—5 fache Menge Wasser gegossen, zum Sieden erhitzt und dann anfänglich mit Barythydrat, gegen das Ende mit Bariumcarbonat neutralisirt. Das vom Niederschlag geschiedene, hellgelbe Filtrat des Barytsalzes wurde nun mit Schwefelsäure zerlegt und die freie Säure aus der stark conc. heissen Lösung krystallisiren lassen. Die letzten Portionen, welche stets von einem unangenehm riechenden, braunen, schmierigen Produkte begleitet sind, lassen sich am besten reinigen durch Ausfällen der Sulfosäure aus der stark conc. wässerigen Lösung mit Alkohol und Aether. So erhält man schon bei der 1. Fällung ein verhältnissmässig sehr reines Produkt.

Die Ausbeute ist immer noch eine sehr schlechte, indem meist nur 10—15% des angewandten Pyridins als

1) Ber. XV. 62.

Sulfosäure erhalten werden; der grösste Theil des Pyridins bleibt selbst bei dieser energischen Behandlung unangegriffen, was sich durch Uebersättigen der sauren Lösung mit Natronlauge durch den dabei auftretenden charakteristischen Geruch leicht erkennen lässt.

Die Pyridinsulfosäure löst sich sehr leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser und wird aus der stark concentrirten Lösung in schwach gelblichen Nadeln erhalten. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Eine Lösung von Sulfosäure in verdünnter Salzsäure, die mit Platinchlorid versetzt war, lieferte beim Ausfällen mit Alkohol und Aether glänzende Blättchen der Sulfosäure; doch mag der Unterschied der Krystallform auch durch die Concentration der Lösung bedingt gewesen sein.

Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Pyridinsulfosäure erst bei hoher Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, die sich rasch schwärzend in schweflige Säure und Pyridin zerfällt. Sie enthält kein Krystallwasser.

0,3239 gr bei 110 getrockneter Substanz ergaben 0,4656 gr Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $C_5H_4NSO_3H$
S 19,73	20,12

Von den Salzen der Pyridinsulfosäure, welche fast alle aus dem Ammoniaksalz dargestellt wurden, sind die meisten in Wasser sehr leicht löslich; einige krystallisiren sehr schön.

Das Natronsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, es wird in weissen Wärzchen erhalten, aus concentrirter Natronlauge, worin es schwer löslich, bekommt man weisse Nadeln.

Ammoniaksalz. Noch leichter löslich als das Natronsalz, krystallisirt in weissen Spiessen.

Calciumsalz. Weiss, sehr leicht in Wasser löslich.

Bariumsalz. Farblose, seidenglänzende Nadeln, krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung; in Wasser leicht löslich. Das Salz besitzt 4 Mol. Krystallwasser die es nur schwer, erst bei 120° verliert.

I. 0,4352 gr lufttrockener Substanz lieferten 0,0614 gr Wasser nach dem Trocknen bei 120°.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_5H_4NSO_3)_2Ba + 4H_2O$
$4H_2O$ 14,11	13,71

II. 0,3728 gr bei 120° getrockneter Substanz ergaben 0,1884 gr Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_5H_4NSO_3)_2Ba$
Ba 29,72	30,24

Cobaltsalz. Ziemlich leicht in Wasser löslich, rothe gut ausgebildete Krystalle, die sich beim Erhitzen unter Verlust ihres Krystallwassers blauviolett färben.

Nickelsalz. Leichter löslich als das Kobaltsalz, blaugrüne, undeutliche Krystalle.

Cadmiumsalz. Gut ausgebildete, schwach gelbe Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Kupfersalz. Kleine, blaue, undeutliche Krystalle, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen Zersetzung.

Zinksalz. Weiss, leicht löslich.

Silbersalz. Leicht löslich, zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung unter Bräunung.

Bleisalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser; beim Fällen mit essigsaurem Blei trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und es scheiden sich nach längerem Stehen feine, seidenglänzende, farblose Nadeln aus: Beim Kochen findet wahrscheinlich Bildung eines unlöslichen basischen Salzes statt.

Quecksilberoxydulsalz. Schwer lösliche, gelbweisse, gut ausgebildete Krystalle.

Pyridindibromid.

Bei Einwirkung von Brom in der Kälte auf die Sulfosäure in wässeriger Lösung verschwindet das zugesetzte Brom allmählich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und Trübung und es scheidet sich eine kleine Menge eines gelbroth gefärbten Körpers ab, der in Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich ein Bromadditionsprodukt ist, da es sich unter Entwicklung von Bromdämpfen schon beim Erwärmen zerlegt; in kaltem Wasser ist es ganz unlöslich. Lässt man aber auf Pyridinsulfosäure, in Wasser gelöst, Br im Ueberschuss beim Kochen einwirken oder Br in die kochende Lösung eintropfen, so geht mit den Brom- und Wasserdämpfen ein weisser Körper in Nadeln über. (Nebenbei erhielt ich immer eine kleine Menge eines stark riechenden Oeles). Am besten fügt man nach Beendigung der Bromeinwirkung Natronlauge zu bis zur stark alkalischen Reaktion und destillirt mit Wasserdampf, wobei ein eigenthümlich süsslicher Geruch sich bemerkbar macht. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird der Körper rein erhalten in langen, weissen, glänzenden Nadeln, die schon bei 80° langsam sublimiren und vollkommen rein bei 164—165° uncorr. schmelzen. Man kann die Verbindung aus der mit Natronlauge übersättigten Lösung auch durch Aether ausziehen.

In Wasser, kohlensaurem Natron und Aetzalkalien ist er schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether, Holzgeist, Benzol und Säuren, Ligroin löst nicht. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

Die Verbindung, verschieden von der von A. W. Hofmann dargestellten ergab bei der Analyse die Formel $C_5 H_3 Br_2 N$. Die Sulfogruppe wird also schon in der Hitze durch Brom verdrängt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf die, soviel mir bekannt ist, noch nicht erwähnte Einwirkung des Br in Lösung von kohlensaurem Alkali auf Sulfosäuren aufmerksam machen. Das Brom scheint die Sulfogruppe dabei leicht zu verdrängen und es ist mit grosser Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dass das Brom dann die Stelle der verdrängten Sulfogruppe einnimmt. So wurde z. B. aus Phenolsulfosäure in Sodalösung durch Brom Tribromphenol erhalten, welches an seinem Schmelzpunkt bei 91° erkannt wurde.

Beim Erhitzen von Pyridinsulfosäure mit Brom im Rohr erhielt ich bei einer Brommenge von weniger als 2 Mol. einen weissen Körper, der schon bei 110° erweichte und bei 145° schmolz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser aber wurden Nadeln vom Schmelzpunkt 164° erhalten. Daher scheint sich bei nicht genügender Brommenge noch ein anderes Produkt nebenbei zu bilden, vielleicht ein Monobrompyridin.

Die Brombestimmung mittelst Kalk erfordert hohe Temperatur.

0,1364 gr im Vacuum getrockneter Substanz lieferten titrimetrisch bestimmt 0,0928 gr Brom.

Gefunden:	Berechnet für: $C_5 H_3 Br_2 N$
Br 68,03	67,51

Dibrompyridin wird selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen, auch Zinn- und Salzsäure scheinen ohne Einwirkung.

Das Platindoppelsalz des Dibromides, aus der warmen verdünnten salzsauren Lösung mittelst Platinchlorid gefällt, krystallisirt in grossen, rothgelben Nadeln und ist in Wasser schwer löslich.

I. 0,9277 gr lufttrockener Substanz ergaben 0,0118 gr Wasser nach dem Trocknen bei 110°.

II. 0,2859 gr bei 110° getrockneter Substanz ergaben 0,0628 gr Platin.

Gefunden:		Berechnet für: $(C_5H_3Br_2NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
$2H_2O$	3,96	3,91
für wasserfreies Salz:		
Pt	21,96	22,01

Jod ist selbst beim Erhitzen auf 200° von keiner Einwirkung auf die Sulfosäure.

Noch mehr Widerstand als der Einführung einer Sulfogruppe setzt das Pyridin der Einführung einer Nitrogruppe entgegen und es ist mir nicht gelungen einen Nitrokörper zu erhalten.

Ebenso liess sich aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Natronhydrat kein Oxypyridin gewinnen. Vielleicht dass mit mehr Material, als mir zur Verfügung stand, sich bessere Resultate erzielen lassen.